Beiträge zur Kenntnis der Wechselstromelektrolyse

Inaugural-Dissertation

der hohen mathematisch-
naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Freiburg (Schweiz)
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Emmanuel Pines
aus Mohilew a/Dnjepr.

— Bern 1909 —
Buchdruckerei H. v. Kamp-Berger

Beiträge zur Kenntnis der Wechselstromelektrolyse

Inaugural-Dissertation

der hohen mathematisch-
naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Freiburg (Schweiz)
zur Erlangung der Doktorwürde

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt

von

Emmanuel Pines
aus Mohilew a/Dnjepr.

— Bern 1909 —
Buchdruckerei H. v. Kamp-Berger

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0036

Curriculum vitae

Geboren zu Mohilew a/Dnjepr erhielt ich meine Mittelschul-Bildung unter der Leitung von Privat-Lehrern in meiner Geburts-Stadt, und nachher, zur gründlicheren Erlernung der der deutschen Sprache, in Riga. Im Winter-Semester 1901/2 wurde ich anfangs als Freihörer, und nach der Ablegung der Zulassungs-Prüfung, als ordentlicher Studierender in die Hochschule Bern auf die mathem.-naturwiss. Abteilung der philosophischen Fakultät aufgenommen. Ich studierte da 2 Semester und ging im Winter-Semester 1902/3, auf die Hochschule Freiburg i. d. Schw. über, wo ich mich wieder mit Mathematik und Naturwissenschaft befasste. Nachdem meine Dissertation über Wechselstromelektrolyse, mit der ich mich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. v. Kowalski beschäftigt hatte, von der h. Fakultät gutgeheissen wurde, promovierte ich am 22. Mai 1908 durch Ablegung der erforderlichen mündlichen Examina zum Doktor rer. nat.

Allen meinen verehrten Lehrern, namentlich den Herren Prof. Dr. Bistrzycki, Brunhes, Daniëls, Girardin, Gockel und J. v. Kowalsky spreche ich meinen tiefsten Dank aus.

Die Elektrolyse mittelst Wechselstrom ist eines der am wenigsten bearbeiteten Gebiete der physikalischen Chemie. Man trifft in der Literatur, namentlich in der etwas älteren, die Erörterung der Frage der Wechselstromelektrolyse sehr selten. Die Folge dieser Tatsache ist nun die, man könnte wohl sagen, völlige Unkenntnis der Gesetze oder Gesetzmässigkeiten bei diesem Prozesse. Man wäre geneigt, von vornherein anzunehmen, dass das für Gleichstromelektrolyse gültige Faraday'sche Gesetz auch für Wechselstromelektrolyse gültig sei, ob diese Annahme aber ohne weiteres richtig ist, ist doch nicht ganz bewiesen worden. Die meisten bei der Wechselstromelektrolyse erhaltenen Resultate sind wirklich, wie aus dem Faraday'schen Gesetze folgt, negativ, d. h. die von einem Stromstosse hervorgerufene chemische Veränderung ist durch den zweiten, entgegengesetzt gerichteten Stromstoss wieder hergestellt worden. Jedoch einige in der Literatur zerstreut vorhandenen Versuche, wo das chemische System infolge der Wechselstromelektrolyse eine Veränderung erlitten hat, geben doch Anlass zum Nachdenken.

Die Wechselströme.

Die zum Studium der Wechselstromelektrolyse in Betracht kommenden Ströme sind dreierlei Art:

I. Strom mit wechselnder Richtung und Intensität, also ein von einer Wechselstrommaschine gelieferter ev. mittels Induktions-Spiralen transtormierter Wechselstrom, dessen Stromkurve etwa wie die unten gezeichnete aussieht. (Vergl. meine erste oscillographische Aufnahme).

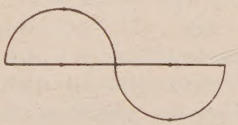


Fig. 1.

II. Strom mit wechselnder Intensität, aber konstanter Richtung; diesen haben wir im Ventilstrom, das ist derselbe Sinusstrom, dessen Richtung in einem Teile der Leitung (in dem sich

auch die Elektrolysierzelle befindet) stets dieselbe bleibt. Die Stromkurve des Ventilstromes wird wie das unten gezeichnete Bild aussehen. Vergl. oscillographische Aufnahme Zeitschrift für Elektrochemie, XI, 978, Ruer (über Ventilstrom s. Zeitschr. f. Elektrochemie, IV, 67, Leo Graetz).

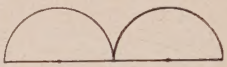


Fig. 2.

III. Strom mit wechselnder Richtung, aber konstanter Intensität. Einen solchen Strom erzielen wir mittelst eines Kommutators, der die Richtung des konstanten Stromes für einen Teil der Leitung (in dem sich die Elektrolysierzelle befindet) fortwährend ändert. Die Kurve eines Kommutatorstromes, wenigstens für den Fall einer nicht zu häufigen Stromänderung in der Zeiteinheit, ist in Fig. 3 dargestellt. Mit Strom dieser Art ist hauptsächlich von Le Blanc und seinen Schülern experimentiert.

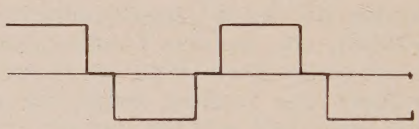


Fig. 3.

Bezüglich des Kommutatorstromes ist noch eine Bemerkung zu machen. Es war nämlich angenommen, seine Kurve entspreche der der Fig. 3. Die Herren Brochet und Petit (Ztschr. f. Elektroch., X, 911) bei Erwähnung der Arbeit von Le Blanc und Schick bemerken: «Der Kommutatorstrom ist eigentlich kein Wechselstrom in dem Sinne, in dem diese Bezeichnung gebraucht werden sollte, sondern nur eine Reihe von Gleichströmen mit konstanter Intensität, abwechselnd positiv und negativ ihre (von Le Blanc und Schick), Herleitungen scheinen uns deshalb nicht beweiskräftig zu sein.» Die Herren Brochet und Petit wollten damit sagen, dass dem Kommutatorstrome der Faktor der allmählichen Aenderung des Stromes fehle. Herr Prof. Le Blanc erwiedert ihnen darauf (Ztschr. f. Elektroch., XI, 8): «Ich habe vergeblich nach der näheren Begründung dieses Ausspruches (ihre Herleitungen scheinen uns deshalb nicht beweiskräftig zu sein) gesucht und vermag nicht einzusehen, inwiefern ihr sinusoidaler Wechselstrom, mit dem sie ausserdem nach ihren Angaben nahezu gleiche Resultate wie wir erhielten, beweiskräftigere Ergebnisse liefern sollte, als unser, mit Hilfe eines rotierenden Kommutators aus Gleichstrom hergestellter Wechselstrom. Da die Stromdichte bei den Versuchen eine Rolle spielt, so halte ich es im Gegenteil zunächst zur Vermeidung möglicher Komplikationen

für zweckmässiger, mich eines Stromes von konstanter Stärke zu bedienen, anstatt eines solchen, dessen Stärke zwischen Null und einem unbekannten Maximum schwankt.» Wie es scheint, also glauben sowohl die Herren Brochet und Petit, wie auch Herr Le Blanc, dass der Kommutator wirklich einen Strom von «konstanter Stärke», d. h, wie es die Fig. 3 darstellt, liefert. Ich glaube jedoch, dass dies nicht immer zutrifft. Betrachten wir die verschiedenen Stadien einer ganzen «Periode» a b c d e f g h i eines solchen Stromes etwas näher.

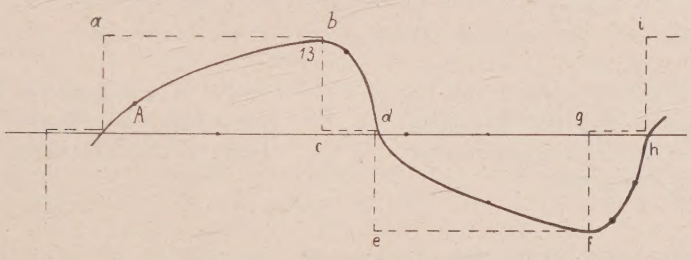


Fig. 4.

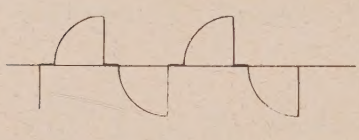
Im Moment a des Schliessens des Stromes entsteht ein entgegengerichteter «Extrastrom», dessen Stärke von der Intensität des Hauptstromes, der Selbstinduktion des ganzen Systems und vielleicht auch von der Dauer des Strom-Schliessens (d. h. die Zeit, während welcher der Kontakt noch nicht völlig hergestellt, die trennende Luftschicht aber so klein ist, dass ein schwacher Strom zustande kommt). Im Moment „a" wird also die Intensität des Stromes nicht in a, sondern niedriger liegen, und bis sie im Moment „b" die Höhe erreicht haben wird, werden fortwährend entgegengerichtete immer schwächer werdende Induktionsströme zustande kommen. Das Verhältnis der Zeit, während welcher dieser Extrastrom noch von praktischer Bedeutung ist zu der Zeit „b"—„a" wird mit Verkleinerung der letzten grösser, und wenn die Wechsel-Zahl in der Zeiteinheit ein gewisses Maximum überschreitet, kann dies Verhältnis gleich 1 werden.

Beim Oeffnen des Stromes in b wird der Strom nicht sofort ganz unterbrochen, sondern infolge der Luftleitung (der entstehende Funke) nur allmählich schwächer; gleichzeitig entsteht ein dem Strome ab gleichgerichteter Extrastrom. Die Dauer der Summa dieser beiden Ströme wird mit der Verkleinerung der Strecke c d (infolge der Verkleinerung des Luftwiderstandes) und der Zeit „d"—„c" (infolge der Verstärkung des Extrastroms) grösser, und wenn die unleitenden Zwischenräume des Rotations-Kommutators (Schick, Dissertation 14) zu schmal sind, wird, bei steigender Wechselzahl, diese Dauer der Zeit „d"—„c" gleich werden. Die Form der Kurve des Kommutatorstromes wird dann

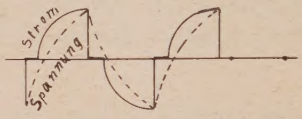
nicht der gestrichenen, sondern der ganz ausgezogenen Linie der Fig. 4 entsprechen.

In einer anderen Arbeit (Ztschr. f. Elektroch. XI, 707) zeigt Herr Le Blanc gelegentlich einige oscillographische Aufnahmen seines Kommutatorstromes. Ich reproduziere hier 2 davon.

Fig. 5.



Kryst. Cu in 2 norm. $CuSO_4$
4,6 A/qdm cca 1200 Wechsel
Strom- und Spannungskurve
fallen zusammen



Kryst. Cu in 4 norm. KCN
c-ca 1200 Wechsel
Phasen-Verschiebung

Wie man sieht, entsprechen sie, wenigstens in dem zu Null absteigenden Teile, der Fig. 4 nicht, aber einem Strome mit abwechselnder konstanter Intensität sehen sich auch nicht ähnlich. Herr Le Blanc bemerkt allerdings, dass die Abflachung bei Stromanstieg eine Folge der Selbstinduktion ist, bei Verwendung induktionsfreier Widerstände tritt steiler Stromanstieg ein. Jedoch treten die Extrastrom-Erscheinungen, wenn auch in schwächerem Grade, auch bei geradlinigen Leitern auf. Die Kurve würde also dann steiler werden, sich aber niemals in eine rechtwinklig gebogene gerade verwandeln. Was den absteigenden Teil der Kurve anbetrifft, so ist wohl anzunehmen, dass die Zwischenräume des Kommutators für diese Wechselzahl zu gross waren. Ich werde bei der Erörterung der Wirkung der Wechselzahl (Seite 12) darauf noch zurückkommen müssen. Ich will aber jetzt schon bemerken: für die Untersuchungen von Le Blanc und seiner Schüler (Bestimmung der Jonen-Reaktion-Geschwindigkeiten, Existenzdauer von organischen und anorganischen Radikalen) ist der Kommutatorstrom wohl ohne weiteres geeignet; für Untersuchungen aber über die Wirkung des Wechselstroms als solchen bei der Elektrolyse ist er nur dann anzuwenden, wenn die Wechselzahl eine geringe ist, denn andernfalls tritt mit der Vergrösserung der Wechselzahl an Stelle der vorigen besonderen Versuchs-Einfachheit (das alleinige Moment der Zeichenwechsel des Stromes) nur Verwirrung ein. Da nämlich die Stromkurven je nach der Wechselzahl, Intensität des Stromes und Selbstinduktion des ganzen Systems ganz verschieden aussehen könnten, so wären die einzelnen Versuche mit einander nicht vergleichbar.

Der Kommutatorstrom unterscheidet sich noch dadurch von den «eigentlichen» Wechselströmen, dass, während bei den letzteren der stromlose Zustand nur während einer unmessbaren

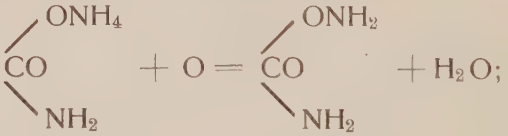
Zeit anhält, derselbe bei dem Kommutatorstrome eine endliche messbare Zeit dauert.

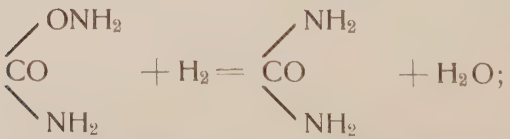
Wirkung des Wechselstromes auf den Elektrolyt.

Um das Studium der Wirkung des Wechselstromes bei der Elektrolyse zu systematisieren, wäre es zweckmässig, seine Wirkung auf die einzelnen Teile der Elektrolysierzelle, so weit dies sich machen lässt, zu betrachten.

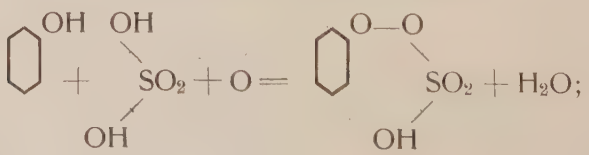
Im grossen und ganzen ist es nicht möglich, da die Ergebnisse der Wirkungen des Wechselstromes auf die einzelnen Teile (in statu nascendi oder gar im Jonen-Zustande sich befindliche Stoffe) miteinander reagieren und sich einander beeinflussen werden. Jedoch gestaltet sich die Sache, wenn man bestimmte Verhältnisse wählt, auch weniger kompliziert. Wir wollen zunächst den Prozess im Knallgasvoltameter studieren. Ein Gleichstrom scheidet aus angesäuertem Wasser, 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, dem Faraday'schen Gesetze gemäss, aus, die, wenn die Gase nicht gerade in 2 verschiedene Behälter abgeleitet werden, durch die Flüssigkeit des Voltameters diffundieren und Knallgas bilden. Wenn wir die Richtung des Stromes nach je, sagen wir, 5 Minuten, ändern werden, so wird die Abscheidung des Gases immer, dem Faraday'schen Gesetze gemäss, folgen. Wie wird sich aber die Sache gestalten, wenn die Stromwechsel rasch aufeinander folgen? — Wenn wir blankpolierte Platin-Elektroden benutzen, so wird ihre chemische Wirkung nicht viel ausmachen, und wir wollen für einen Augenblick von ihr ganz absehen. — Um die Frage zu beantworten, muss man folgendes überlegen: Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich nach den Beobachtungen von Bodenstein, unter gewöhnlichen Bedingungen bei Temperatur unter 700^0 (ungefähre Explosions-Temperatur) wohl auch zu Wasser, jedoch ausserordentlich langsam. Wie würde diese Vereinigung nun vor sich gehen, wenn wir die beiden Gase in aequimolekularen Mengen in sehr dünnen Schichten (etwa Grössenordnung 1.10^{-6} mm) übereinander lagern werden. Es ist anzunehmen, dass die Vereinigung in diesem Falle eine viel raschere sein wird, als die von Bodenstein beobachtete. Direkte Experimente darüber sind mir nicht bekannt. F. Kohlrausch in der Abhandlung «Ueber die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metalloberflächen» (Annal. d. Phys. u. Chemie, 148, 153, 1873) meint, man dürfe wohl annehmen, dass Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas-Schichten von der Dicke $\frac{1}{50{,}000{,}000}$ mm sich sofort miteinander zu Wasser vereinigen. Wenn diese Annahme zutreffend sein soll, so wird die Antwort über die Abscheidung der Gase bei raschem Stromwechsel folgendermassen lauten: Je rascher

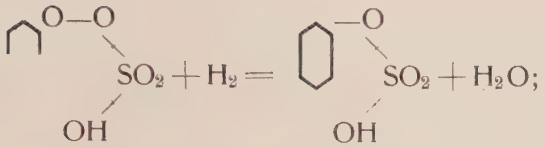
die Stromwechsel aufeinander folgen werden, je näher also die Gasschichten einander sein werden, und je schwächer die Stromdichte $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$, also dünner die Gasschichten, sein wird, desto eher werden sich die beiden Gase zu Wasser vereinigen. Die in der Literatur angegebenen Versuche bestätigen diese Schlussfolgerung. Bevor ich diese Versuche wiedergebe, will ich noch einige Momente, die auf die Knallgasbildung einwirken, hervorheben. Es war angenommen worden, dass die beiden Gase sich unmittelbar vereinigen. Wenn noch ein Mittel zugegen sein sollte, das die Vereinigung beschleunigt, so wird es selbstverständlich auf die Bildung des Knallgases hemmend wirken. Als Beschleuniger der Vereinigung könnten dienen: Platinschwamm, mit welchem die Elektroden entweder von vornherein bedeckt werden können, oder welches sich während der Wechselstromelektrolyse bildet (darüber später), oder 2.) unedle Elektroden, denn dann wird ein Teil der Gase zur Oxydation und nachheriger Reduktion der Elektroden verbraucht. Dass die sich entwickelnden Gase unter Umständen teilweise abwechselnd oxydierend und reduzierend wirken (wobei sie selbstverständlich in andere Verbindungen übergehen, gewöhnlich in Wasser), kann mit Sicherheit gesagt werden. Das Verhalten der Elektroden (s. die unten zitierten Beispiele) deutet schon darauf hin. Bei der Elektrolyse von organischen Substanzen, wo die Oxydation und Reduktion nicht immer an derselben Stelle des Molecüls stattfinden muss, tritt diese Erscheinung am besten hervor. Ich führe die ältesten darauf bezüglichen Versuche von Drechsel (Journ. f. prakt. Chem., 22, 476, 1880 und il. 29, 221, 1884) vor. Durch Wechselstromelektrolyse von carbominsauerem Ammonium lässt sich Harnstoff darstellen nach folgenden Gleichungen:





Auf derselben Weise gewinnt er Phenolätherschwefelsäure aus Phenol und Magnesiumsulfat





Bemerkung: Man könnte den Vorgang im Knallgasvoltameter auch folgendermassen erklären: Der freiwerdende H vereinigt sich mit dem freiwerdenden Radikal OH, wenn die Abscheidung desselben so rasch aufeinander folgt, dass der freiwerdende Wasserstoff seine Zeit zur Bildung von H_2 und der OH zur Bildung von O_2 und H_2O haben. Dies würde jedoch die endliche messbare Existenzdauer von H und OH voraussetzen. Wie oben gesagt, beschäftigt sich Herr Prof. Le Blanc gerade mit der Frage über die Existenzdauer organischer und anorganischer Radikalen, und man dürfte vorläufig nicht diese Voraussetzung in Grund einer Erklärung legen.

De la Rive findet (Compt. rend. 4, 835, 1837), dass der von einer magnet-elektrischen Maschine gelieferte Wechselstrom angesäuertes Wasser zersetzt, und zwar nimmt die Gasentwicklung mit der Stromdichte zu. Die Metallelektroden werden dabei je nach ihrer Natur korrodiert oder zerstört. Drechsel (Jurn f. prakt. Chem., 29, 229, 1884) teilt unter anderem mit, dass die Gasentwicklung bei der Wechselstromelektrolyse von verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge mit der Stromdichte wächst; die Elektroden werden unter Bildung von Platinmoor zerstört. Bei Verwendung von Kupferelektroden in Schwefelsäure (verdünnter) sind nur Spuren von Gas zu bemerken.

Maneuvrier und Chappuis (Compt. rend. 106, 1719 und 107, 31, 1888) finden, dass mit steigender Wechselzahl die Gasentwicklung abnimmt. Schick (Dissert. p. 9 ff.) findet in bezug auf die Wirkung der Stromdichte und Wechselzahl dasselbe. Er stellt ausserdem fest, dass bei Verwendung von Platinelektroden die Schwärzung derselben (Bildung von Plt.-Moor) mit der Stromdichte zunimmt, eine Folge davon ist dann die allmähliche Verminderung der Gasentwicklung. Bei blanken Platin-Elektroden bei 670 Wechsel pro Minute und einer Stromdichte von 140 A/dm^2 beträgt die Menge des entwickelten Knallgases 25% der theoretischen, während sie bei platinierten Elektroden unter denselben Bedingungen bis 1% sank. Die Platinierung wird dabei vernichtet, doch tritt bei niederer Dichte und hohem Wechsel eine Zerstörung der platinierten Schicht nicht ein (die darauf bezüglichen Daten sind, wahrscheinlich infolge eines Druckfehlers, widersprechend, ich gebe sie deshalb nicht wieder. Bei Versuchen mit Ni-Voltameter (Ni in 15% NaOH) wurde ungefähr dasselbe gefunden. Bei ca. 3000 Wechseln in der Minute hört die Gasentwicklung fast ganz auf. Dagegen fand de la Rive, mit Pt.-Elektroden arbeitend, bei nicht zu grossen Elektroden bei

dieser Frequenz noch eine bedeutende Gasentwicklung. Bei einer anderen Reihe von Versuchen mit Nickelelektroden, wobei die Zerstäubung derselben ausgefallen ist, war die Gasentwicklung grösser. (Herr Schick meint, die Ursache des Ausfallens der Zerstäubung sei die Einführung in die Elektrolysierzelle von Schwefelquarzsandkitt (zum Abdichten der Rückseiten der Elektroden) indem das in Lösung vorhandene Schwefel auf die katalytischen Eigenschaften des Nickels einwirke).

Die Vorgänge im Knallgas-Voltameter sind also leicht erklärlich, wenigstens was den Elektrolyt bezw. die Gase anbetrifft. Ich bin ihnen absichtlich etwas näher getreten, da die Klarheit der sich hier abspielenden Prozesse — wenn die freiwerdenden Gase miteinander reagieren können, entsteht das schon vorhanden gewesene Wasser, reagieren sie nicht, entweichen sie aus dem Wirkungskreise des Wechselstromes und verursachen keine Wirkung auf die Elektrode — im Gegensatz zu den Prozessen in den meisten übrigen Elektrolyten, uns vielleicht Aufschluss auch über den Vorgang in diesen letzteren geben könnte.

Ueber die Wechselstromelektrolyse wässeriger Lösungen von anorganischen Salzen, Säuren und Basen mittels unangreifbaren Elektroden ist so gut wie nichts bekannt, da man bei den wenigen überhaupt angestellten Versuchen das Augenmerk nur auf die Elektroden gerichtet hat. Man nimmt an, dass z. B. gelöstes $Cu\,SO_4$, das bei einem Stromstosse in $Cu^{\cdot\cdot}$ und $SO_4^{\prime\prime}$ zerfällt, beim nächsten Stromstosse sich wieder zu $Cu\,SO_4$ vereinigen wird. Ob das immer zutrifft, ist nicht bewiesen worden, das Gegenteil kann allerdings auch nicht behauptet werden; jedoch ist zu bemerken, dass die Entdeckung von de la Rive über «die Zersetzung des Wassers mittels Wechselstromelektrolyse» seinerzeit auch unerwartet war; allerdings besitzen wir jetzt eine genügende Erklärung dieser Tatsache, jedoch diese Erklärung ist dem Experimente nur nachgefolgt. Die oben erwähnte Umwandlung des carbaminsaueren Ammons in Harnstoff zeigt, dass, wenn die abgeschiedenen Stoffe sich reduzieren oder oxydieren lassen, die Wirkung des Wechselstromes wohl zutage tritt. Vielleicht werden uns noch einige Beispiele aus der anorganischen Chemie bekannt werden.

Wirkung des Wechselstromes auf die Elektroden.

Bei der Wechselstromelektrolyse erleiden die Elektroden gewöhnlich eine Veränderung und zwar, unter Umständen von einer ganz anderen Art, als bei der Gleichstomelektrolyse. Zahlreiche Versuche sind auf diesem Gebiete in der letzten Zeit gemacht worden. Da diese Arbeiten jedoch meistens nicht das Studium der reinen Wirkung der Wechselstromelektrolyse zu ihrem Zwecke hatten, sondern spezielle Fragen zu lösen suchten,

waren auch die Bedingungen bei diesen Arbeiten, ihren speziellen Untersuchungen gemäss, gewöhnlich so kompliziert gewählt, dass man für die reine Wirkung des Wechselstromes nur einige gelegentliche Beispiele herausgreifen kann.

Die meisten Versuche beziehen sich auf KCN als Elektrolyt. Das KCN nimmt aber in der ganzen Reihe der Elektrolyten eine besondere Stellung ein. Erstens löst es sehr viele Metalle freiwillig auf (z. B. Cu, nach der Gleichung $2\,Cu + 8\,KCN + 2\,H_2O = Cu_2(CN)_2\,6\,KCN + 2\,KOH + H_2$), zweitens bildet es mit den Metallcyanen komplexe Verbindungen, die entweder unlöslich sind, oder, wenn löslich, Komplex-Jonen liefern, die ein ganz anderes Verhalten haben als die Jonen der freien Salze. Gerade deshalb hat man das KCN gewählt, um irreversible Vorgänge zu haben, bei denen also die Produkte, die durch einen Stromstoss erhalten worden sind, durch den zweiten, entgegengesetzt gerichteten nicht zertört werden können. Dass jedoch das In-Spieltreten neuer Jonen, das Bedecken der Elektroden mit Niederschlägen, nicht gerade zur Aufklärung der Vorgänge bei der Elektrolyse dienen werden, liegt auf der Hand.

Die meisten Arbeiten sind, wie bereits erwähnt, ausgeführt worden von Le Blanc und seinen Schülern (K. Schick, Dissert.; A. Löb, Dissert., Auszug Ztschr. f. Elektrch., XII, 79, 1906) und A. Brochet u. I. Petit (Ztschr. f. Elektrch., X, 909, 1904). Der Vorgang ist dem bei Knallgasvoltameter ähnlich. Wie dort, mit Zunahme der Stromdichte und Abnahme der Wechselzahl, zwei Faktoren, die auf die Rückbildung des Wassers aus seinen Zersetzungsprodukten hemmend wirken, die Entwicklung des Knallgases steigt, so wird auch hier mit der Stromdichte und der Verminderung der Wechselzahl die Auflösung der Elektroden steigen. Allerdings geht bei CNK-Lösungen die Sache nicht so regelmässig vor sich, wie im Knallgasvoltameter. So z. B. zeigt das Steigen der Auflösung der Elektroden, in Prozenten der nach Faraday'schem Gesetze erforderlichen Menge, mit der Stromdichte ein Maximum auf, nach dessen Ueberschreitung das Auflösen, entweder infolge des Zerfallens des Komplexsalzes in seine Bestandteile oder infolge der Rückbildung durch den starken Gegenstrom, oder infolge Verarmungserscheinungen an der Elektrode, geringer wird. Dasselbe gilt von der Wechselzahl. Die Versuche von Brochet und Petit stimmen sonst ziemlich gut mit denen von Le Blanc. Eine ganz genaue Uebereinstimmung kann man ja auch nicht verlangen. So z. B. bei Nickel-Elektroden, wo Le Blanc eine Auflösung von 25% und Brochet u. Petit unter ähnlichen Bedingungen von nur 2% fanden, bemerken sie: «Diese erhebliche Differenz ist mehr scheinbar als wirklich. Die Ausbeute schwankt bei kleinen Aenderungen der Wechselzahl und Stromdichte sehr merklich. Es ist nicht möglich, die Resultate zweier Versuche mit einander zu vergleichen, wenn man sie nicht in derselben Versuchsreihe macht. Man kann nur die all-

gemeinen Merkmale der Erscheinungen vergleichen.» Nur die Kurven der Wirkung der Wechselzahl sehen einander zu wenig ähnlich. Vielleicht (s. p. 6) wird die Ursache sein, dass bei Le Blanc, namentlich anfangs, die Form des Stromes sich ändert.

Ausserdem sind nach Angaben aller (s. auch Le Blanc, Ztschr. f. Elektch., XI, 705, Ruer Ztschr. f. phys. Chemie, 44, 81, 1903) das Aussehen und die Vorgeschichte der benutzten Elektroden (blank poliert, matt, staubbedeckt infolge einer vorigen Elektrolyse) von ausschlaggebendem Einfluss auf die Quantität der Ausbeute, so dass Versuche mit Elektroden von verschiedenem Aussehen miteinander garnicht vergleichbar sind.

Die Löslichkeit des Pt. unter dem Einflusse des Wechselstromes.

Wohl das frappanteste Beispiel der eigenartigen Wirkung der Wechselstromelektrolyse ist die Auflösung des Platins bei diesem Vorgange. Das Platin, das der Wirkung des Gleichstromes vollständig widersteht (M. Margules, Wied. Ann., 66, 540, 1898), wird bei der Wechselstromelektrolyse meistens angegriffen und aufgelöst. Die Beobachtung über den Platinangriff mittels Wechselstromelektrolyse ist schon von De la Rive bei Gelegenheit seiner Knallgasvoltameter-Untersuchungen gemacht worden. Andere Forscher haben sie bestätigt. Drechsel und Gerdes (J. f. pr. Ch., 22, 476, 1880; ib. 26, 257, 1882) gelang es, krystallisierte Platin-Salze aus der Lösung zu isolieren, nebst einem Teile Platin-Moor. Im Jahre 1898 (Ann. d. Phys. u. Ch., 65, 629, 66, 540) veröffentlichte Margules eine Reihe von Versuchen über die Auflösung von Platin in einigen Elektrolyten mittels Wechselstrom. In der Arbeit sind aber keine Daten über die Stromdichte, Wechselzahl und Spannung, mit denen gearbeitet worden ist, aus Mangel an Messinstrumenten, angegeben. Die benutzten Chemikalien waren auch nicht ganz rein. Der benutzte Strom war ein unsymmetrischer (Batterie- und Polarisation-Strom), seine Form ist unbestimmt, jedenfalls kein sinusoidaler. Wenn man z. B. H_2SO_4 in einem U Gefässe elektrolysiert, so wird der Schenkel, in dem die Anode (für die Hauptstrom-Quelle) taucht, schon nach 3 Minuten gelb gefärbt, und nach einer Stunde ist mehr als ein Milligramm Pt in Lösung gegangen. (Interessant ist, dass mit nur einem Daniell keine Auflösung stattgefunden hat, man musste wenigstens 2 Daniell benutzen). Die anodische Auflösung kommt bei Säuren, KOH und NaOH vor, bei Salzlösungen dagegen kann die Auflösung auf beiden Elektroden gleichzeitig erfolgen.

Ruer findet (Ztschr. f. phys. Ch., 44, 81, 1903), dass symmetrischer Wechselstrom allein bei Luftabschluss keine Auflösung hervorruft, sondern nur eine Auflockerung der Elektroden. Zur

Auflösung muss noch ein Oxydationsmittel, als welches Gleichstrom, Sauerstoff, ev. Luft, oder schliesslich chemische Oxydationsmittel, wie z. B. Ferrisulfat, Chromsäure usw. benutzt werden können, zugegen sein. Das in 66% H_2SO_4 gelöste Pt. ergab Krystalle, deren Analyse auf das basische Salz $Pt(OH)_2SO_4 + Pt(OH)_4 + PtO_2$ stimmte; sie sollen jedoch, aus den Reaktionen zu urteilen, auch etwas Oxydulsalz beigemengt haben. In einigen Ammonsalzen soll sich das Platin schon mit Hilfe des Wechselstromes allein auflösen, da es mittels Gleichstrom allein angegriffen wird. Der Mechanismus der Auflösung ist nach Ruer der folgende: Durch das Oxydationsmittel soll auf dem Platin eine Oxydschicht entstehen, welche durch die kathodische Komponente des Wechselstromes zu einer niedrigeren, im Elektrolyt löslichen Oxydationsstufe reduziert wird. Soll dabei das Oxydationsmittel zu träge sein, so wird die gebildete Oxydschicht bis zu Metall reduziert, es entsteht also eine Korrosion des Metalles und keine Lösung; ist dagegen das Oxydationsmittel zu heftig, so wird die kathodische Komponente des Wechselstromes die Oxydschicht nicht zu reduzieren vermögen, die Elektroden werden dann unverändert bleiben. Diese 3 Stufen soll man durch Variieren des Verhältnisses Gleichstrom/Wechselstrom oder durch Benutzen verschiedener Konzentrationen von HNO_3 als Oxydationsmittel erreichen können.

Geleitet durch diese Anschauungen machte Herr Ruer folgende 2 Versuche (Ztschr. f. Elektch., XI, 661, 1905): Er benutzte nur Gleichstrom und machte die Pt.-Elektrode während einer Zeit zur Anode, worauf er den Strom unterbrach und ein Reduktionsmittel, als Ersatz für die kathodische Komponente des Wechselstromes, während einer gewissen Zeit einwirken liess, dann liess er wiederum den Strom in derselben Richtung fliessen, dann wieder das Reduktionsmittel usw. Zweitens liess er den Strom durch die Platin-Elektrode als Kathode fliessen, unterbrach ihn und liess zum Ersatz der anodischen Komponente des Wechselstromes ein Oxydationsmittel einwirken usw. Er hat für jeden dieser beiden Versuche eine Reihe von Experimenten angestellt. Ich gebe hier zu jedem Versuche je ein Experiment wieder, und zwar dasjenige, bei dem das Resultat am besten war.

I.

Elektrolyt	Reduktionsmittel		
50% H_2SO_4	$FeSO_4$ im Elektrolyt gelöst (5%)		
Rühren	Dauer des Versuchs	Dauer, Stärke des Stromes	Dauer der stromlosen Periode
Wasserstoff	15 Stunden	3 Sek. 0,5 A	9 Sek.

Gewichtverlust der Platin-Elektrode 15,4 mgr.

II.

Elektrolyt H_2SO_4 (50%)		Oxydationsmittel Chromsäure (4%)	
Rühren	Dauer des Versuchs	Dauer, Stärke des Stromes	Dauer des stromlosen Zustandes
Luft	22 Stunden	12 Sek., 0,08 A	18 Sek.

Gewichtsabnahme der Pt.-Elektrode 1 mgr.

Es scheint mir, dass, wenn man diese Theorie konsequent entwickeln soll, daraus folgen wird: wenn wir ein Pt.-Blech abwechselnd in 2 Gefässe, in deren einem sich Ferrosulfat gelöst in Schwefelsäure und in deren anderem sich Chromsäure gelöst in Schwefelsäure befindet, tauchen werden, das Pt.-Blech sich allmählich auflösen wird.

Die Herren Brochet u. Petit (Ztschr. f. Elektch., XI, 441, 1905) stellen eine andere Theorie der Auflösung des Platins bei der Wechselstromelektrolyse auf. Danach soll ein Strom variabler Intensität — die Aenderung der Stromdichte — die Ursache der Auflösung sein. Zum Beweise berichten sie über einige Versuche mittels des Ventilstromes, wobei die Kathode an Gewicht zu- — die Anode dagegen abnahm. Was die Begünstigung der Auflösung bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, die Ruer nachgewiesen hat, anbetrifft, so schreiben sie diese Erscheinung dem Umstande zu, dass das Oxydationsmittel, sich mittels der kathodischen Komponente reduzierend, die Ausfällung des gelösten Platins durch dieselbe verhindert. Der Versuch mit dem Ventilstrom ist beweiskräftig genug für die Auffassung, dass ein Strom von nur variabler Intensität, wenn auch nicht wechselnder Richtung, die Auflösung des Platins bewirkt. Was die Aufklärung des Mechanismus anbetrifft, so ist da nicht viel geholfen: anstatt der spezifischen, aber unbekannten Wirkung des Wechselstromes kommt die spezifische, ebenso unbekannte Wirkung des variablen Stromes.

Ruer (l. c. 675) sagt, dass bei der Reproduktion der Versuche von Brochet u. Petit, mittels des Ventilstromes, er trotz der peinlichsten Berücksichtigung aller ihrer Angaben, keine Gewichtsänderung der Elektroden konstatieren konnte.

Wie wir sehen, kann die Frage der Wirkung des Wechselstromes noch nicht als erledigt betrachtet werden. Die Theorie von Brochet u. Petit erklärt eigentlich den Mechanismus nicht. Die Theorie von Ruer sagt, dass bei dem fast einzigen Auflöser (sonst ja nur nascierenden Cl) von Platin — dem elektrischen Strome — dieser Strom als solcher keine Rolle spielt und durch Chemikalien ersetzt werden kann.

Jedenfalls ist es bisher, dass man mit dem Wechselstrome unter Umständen etwas erreichen kann, wozu der einfache Strom nicht verwendbar ist, und es wäre wohl wünschenswert, über möglichst viele experimentelle Daten zu verfügen, um eine Theorie der Wechselstromelektrolyse dann mit mehr Sicherheit entwickeln zu können.

Eigene Versuche.

Versuchs-Anordnung und Apparate.

Da die Sinusströme am leichtesten reproduzierbar sind, hielt ich es für richtig, lieber mit Strömen von dieser Art zu arbeiten. Zur Verfügung standen mir 2 Quellen für solchen Strom: reiner Sinusstrom, geliefert von einer Gleichstrom-Wechselstrommaschine, und für die Technik dienender Wechselstrom aus dem Elektrizitätswerke Haute-Rive. Der erste war, wie die oscillographische Aufnahme zeigte, regelrecht sinusförmig, seine Wechselzahl konnte in ziemlich weiten Grenzen variiert werden. Dagegen hatte er die Nachteile, dass er nicht immer zur Verfügung stand, teils wegen anderweitiger Verwendung des die Maschine erregenden Gleichstromes, teils weil es unzuläsig war, die Maschine längere Zeit, z. B. über Nacht, ohne Aufsicht arbeiten zu lassen; man war nie sicher, ob die Tourenzahl und dann die von ihr abhängige Spannung und Stromstärke konstant bleiben werden. Der Strom von Haute-Rive dagegen hatte, wie eine oscillographische Aufnahme zeigte, eine etwas kompliziertere Form und seine Wechselzahl war immer (ungefähr) dieselbe, dafür aber versagte er nie und blieb auch — von ganz kleinen Schwankungen, von denen man doch nie ganz frei ist, abgesehen — konstant. Da jedoch die verschiedenen Forscher die über Wechselstromelektrolyse arbeiteten, die mannigfaltigsten Stromarten (z. B.: De la Rive — magnetelektrische Maschine; Margules — Batterie und Polarisationstrom; Brochet u. Petit — den Strom des Secteur de la rive gauche de Paris; Le Blanc - Kommutatorstrom) benutzten und dabei doch mit einander vergleichbare Resultate erhielten, durfte ich annehmen, dass die Abweichung des benutzten Stromes von der reinen Sinusform doch nur einen ganz schwachen Einfluss haben wird, und dass man ihn als sinoidalen Strom bezeichnen darf, zumal, da es sich nicht um absolute, sondern vielmehr nur relative Messungen handelte.

Die Wirkung der Wechselzahl ist schon ziemlich studiert worden. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Ausbeute von der Wechselzahl darstellt, verläuft für Pt. parallel zur Stromwechselaxe, mit andern Worten, die Ausbeute bleibt bei den verschiedensten Wechselzahlen sich gleich (Brochet und Petit, loc. cit. 918). Ich beschloss deshalb, mich des technischen Stromes zu bedienen, und sämtliche unten mitgeteilten Versuche

mit Wechselstrom beziehen sich auf den von Haute Rive von 44 Perioden in der Sekunde. Viele Versuche sind auch mit von Gleichstrom überlagertem Wechselstrom ausgeführt worden. Den Gleichstrom lieferte eine Akkumulatoren-Batterie. Zum Verhindern des Eintritts des Wechselstromes in die Batterie (was für sie von Nachteil sein könnte) schaltete ich zwischen der Batterie und dem Vereinigungspunkte der beiden Ströme eine Selbstinduktionsrolle von etwa 0,6 Henry, diese leistet dem Gleichstrom keinen grossen Widerstand, wohl aber dem Wechselstrome, so dass er gezwungen war, grösstenteils durch die Elektrolysierzellen zu fliessen. Die Selbstinduktionsrolle diente also als Stromfilter.

Es war von vornherein klar, dass die Versuche nicht einzeln, sondern in Reihen ausgeführt werden sollen. Wenn man nämlich bedenkt, wie manchmal sehr kleine Schwankungen in den Bedingungen des Experimentes die Ergebnisse desselben beeinflussen können (ich erinnere z. B. an die Auflösung von Nickel in KCN, wobei Schick eine Ausbeute von 25%, Brochet u. Petit aber nur eine solche von 2% erhielten, wobei die Ursache ein nur minimaler Unterschied in der Stromdichte und Wechselzahl sein soll), so wird man wohl bestrebt sein, die Versuchsanordnung so einzurichten, dass möglichst viele Bedingungen mathematisch genau einander gleichen sollen. Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Spannung schaltete ich alle Elektrolysierzellen hintereinander, so dass die Stromstärke für alle genau dieselbe war; wenn die Wirkung der Stromdichte untersucht werden sollte, wurden die Zellen parallel geschaltet, so dass die Spannung für alle die gleiche war. Sollte jedoch die Wirkung der verschiedenen Konzentrationen oder Jonen untersucht werden, dann musste eine der beiden konstant bleibenden Bedingungen — Spannung und Stromdichte — durch Regulieren des Abstandes der Elektroden in den Zellen, überall gleich gemacht werden.

Bei diesen Arten von Schaltungen verteilten sich die event. Schwankungen des Stromes auch proportional auf alle Zellen, wodurch ihr störender Einfluss etwas geschwächt wurde.

Während der Elektrolyse entwickelte sich natürlich Wärme. Die Erhöhung der Temperatur in der Zelle ist nicht wünschenswert. Erstens wird der Einfluss der verchiedenen Temperaturen geltend werden, zweitens wird eine intensivere Verdampfung und eine damit verbundene Konzentrationsänderung stattfinden. Zur Kühlung stellte ich anfangs die Zellen in eine kleine Wasserwanne, in die fortwährend frisches Wasser zufloss. Da jedoch, wie es mir schien, das Zufliessen des Wassers kleine Erschütterungen der Zellen hervorrief, benutzte ich anstatt der kleinen eine grosse, etwa 150 Liter haltende Wasserwanne, das Zufliessen von Wasser war da absolut unnötig. Ich könnte nicht sagen, dass damit dem Uebelstande radikal abgeholfen worden

wäre, kleine Temperaturunterschiede waren wohl immer zu merken, jedoch ich wusste keine bessere Methode. Nach Schick (Dissert. 67) soll der Einfluss der Temperatur nur sehr klein sein. Dass ich für diejenigen Versuche, bei denen sich mehr Wärme zu entwickeln hatte, grössere Zellen genommen habe, um eine grössere Quantität der Flüssigkeit und eine grössere Fläche zum Kühlen zu haben, ist selbstverständlich.

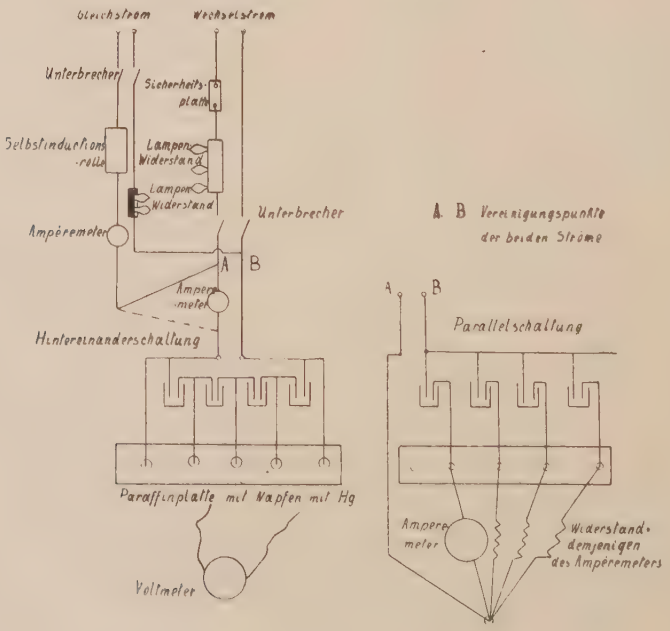
Die Zellen waren einfach dünne Glaszylinder (Krystallische Schalen), nur dort, wo ich nur wenig Flüssigkeit gebrauchen konnte, benutzte ich, um den Zellen mehr Standfestigkeit zu verleihen, etwas dickere Glasbecher.

Die benutzten Chemikalien waren stets chemisch rein. Das Kochsalz reinigte ich selbst mittels der üblichen Methode des Ausfällen mit konz. Salzsäure, die übrigen Chemikalien waren bezogen «garantiert chemisch rein» aus den chemischen Fabriken, meistens von C. F. Kahlbaum. Das Herstellen von bestimmten gewichtsprozentigen Konzentrationen geschah wie üblich, nur für einige Salze, deren Wassergehalt nicht ganz konstant ist, musste das Rechnen, unter Zuhilfenahme der Landolt'schen Tabellen, eingreifen.

Die benutzten Elektroden aus reinem Platin stammen von W. C. Heraeus, Hanau. Dies waren Rechtecke, alle von denselben Dimensionen. Von einem Rande ab mass ich genau 4,5 cm und führte dort mittels eines Messers einen Ritz durch. Die Elektroden wurden dann in die Flüssigkeit genau bis zum Ritze getaucht. Durch Verdampfen erniedrigte sich allerdings das Flüssigkeits-Niveau, aber doch nur ganz wenig. Die Elektroden abzudichten nach den Angaben von Schick (Dissert.) schien mir nicht zweckmässig zu sein, da es doch nicht möglich wäre, auf allen Elektroden genau dieselbe Fläche frei zu lassen. Bei dem einmaligen Ritzen konnte es ziemlich genau ausgeführt werden. Ausserdem spielte nach den Angaben von Schick das Abdichtungsmittel unter Umständen auch eine Rolle bei der Auflösung, und dies sollte vermieden werden.

Die Elektroden waren von Klemmen festgehalten. Damit sie jedoch bei der direkten Einwirkung der Klemmen nicht verletzt werden — die Auflösung, durch den Gewichtverlust bestimmt, wäre dann falsch ermittelt — waren sie oben mit Aluminiumblech umhüllt. Eine jede Elektrode trug eine eingeritzte Nummer. Was das Aussehen der Elektroden infolge der Auflösung und Korrodieren anbetrifft, so werde ich darüber später sprechen. Die Messungen der Stromstärke waren alle mit Hilfe von Hitzdrahtampèrmetern ausgeführt. Es standen mir 2 solche zur Verfügung, eins mit der Skala 0 — 0,5 A und das zweite 0 — 5 Amp., und ich benutzte das eine oder das andere je nach der Stromstärke. Die Ampèrmeter, sowie auch das Hitzdrahtvoltmeter habe ich mittels Normalinstrumenten von Siemens & Halske geeicht. Mit den Spannungsmessungen hatte ich etwas

Schwierigkeiten. Anfangs benutzte ich ein Hitzdrahtvoltameter von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., das je nach der Schaltung für Spannungen von 0 — 2,5 oder von 0 — 5 A benutzt werden konnte. Durch Hinzufügen eines Widerstandes (dem Widerstande des Instrumentes) konnte ich Spannungen bis 10 Volt messen. Jedoch der Widerstand des Voltmeters war den Widerständen der Zellen gegenüber nicht gross genug, so dass durch das Einschalten des Instrumentes die Stromstärke merklich zunahm. Die Spannung musste also aus den 2 Angaben des Ampèremeters und der Angabe des Voltmeters ausgerechnet werden. Das war doch nicht besonders bequem, zumal da die Differenz zwischen den beiden Stromstärken, bei ihrer Grössenordnung, nicht genau ermittelt werden konnte. Versuche mit einigen anderen Spannungsmessern, (z. B. Nernst-Elektrometer), wobei nur ein bestimmter, abgezweigter Teil der Spannung gemessen wurde, gaben auch keine guten Resultate. Schliesslich wurde Abhilfe durch die Kelvinsche Stromwage geschaffen. Diese ist eigentlich als Stromstärkemesser eingerichtet, jedoch konnte sie auch als Spannungsmesser verwendet werden. Die Formel für die Stromstärke für das benutzte Instrument war I 0,005 $\sqrt{e}$ = Skalen-Teile.) Der Widerstand des Instrumentes war zu 59.23 Ohm gefunden. Ich schaltete ihm noch einen Widerstand von 20.77 Ohm vor, und die Formel für die Spannung lautete dann E — 0,4 $\sqrt{e}$ Volt; (E = I. W. · 0,005 $\sqrt{e}$ × 80 — 0,4 $\sqrt{e}$)



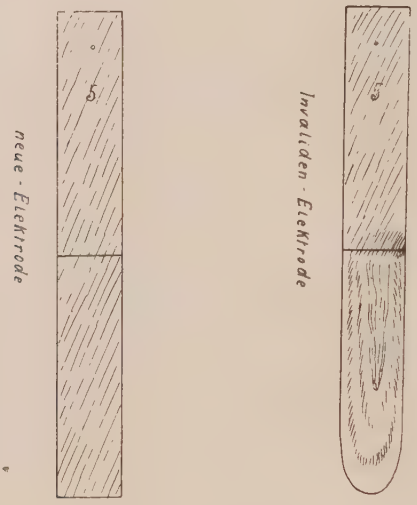
Das Wiegen der Elektroden vor und nach der Elektrolyse gab den Gesamtverlust an. Wieviel jedoch dabei durch Korrosion und wieviel durch Auflösung der Elektrode entnommen wurde, konnte nicht festgestellt werden, es schien jedoch, dass der erstere Verlust gering war. So z. B. zeigten manchmal die Elektroden einen tiefschwarzen Ueberzug, der den ganzen im Elektrolyt eingetauchten Teil bedeckte. Nach üblicher Reinigung und Glühen auf dem einfachen Bunsen-Brenner wurde dann die Elektrode wieder weiss. Die Verluste betrugen dabei manchmal nur Zehntel von Milligrammen. Noch ein Beweis: Als ich nach der Beendigung der ganzen Arbeit alle Lösungen mittels dreimaligen Kochens mit H_2SO_4 in Sulfate übergeführt hatte, die Masse in Wasser löste, abfiltrierte und mit Natronlauge nebst Glyzerin zerstörte, das ausgefallene Platinschwarz in K_2PtCl_6 verwandelte, so betrug das Gewicht des Pt (aus dem Gewichte des $PtCl_6K_2$ berechnet) ca. 75% der Gesamtsumme aller Pt-Verluste, wobei ich doch alle diejenigen Lösungen, in denen weniger als 0,005 gr Pt verloren gingen, bei der Zurückgewinnung des Pt nicht benutzt habe.

Das Reinigen der Elektroden nach jedem Versuche geschah immer durch Kochen mit Wasser, darauf mit konzentrierter und verdünnter HCl und wieder einigemal mit Wasser, worauf ich sie über der Bunsen-Flamme glühte, abkühlen liess (im Exicator) und wog.

Bevor ich zu den einzelnen Versuchen übergehe, will ich die allgemeinen Erscheinungen, die unabhängig von den variablen Bedingungen (Verdünnung der Elektroden, Spannung usw.) auftraten, schildern. Die Abnutzung der Elektroden trat ausnahmslos immer in derselben Form ein. Sie verteilte sich nicht gleichmässig über die ganze eingetauchte Oberfläche der Elektrode, sondern nahm mit der Entfernung vom untern Teile und den Rändern ab, so dass nach einigen Versuchen der untere Teil und die Ränder viel dünner wurden, als die Mitte der Elektrode; in der Nähe des Ritzes änderte sich die Dicke fast garnicht. Am schnellsten nutzen sich die unteren Spitzen ab, so dass die Elektrode, die anfangs ganz rechteckig war, nach einiger Zeit unten eine rundliche Form annahm. Die stärker abgenutzten Teile sahen nach dem gehörigen Waschen und Glühen blank, wie poliert, aus. Die Elektroden zeigten ausserdem auf der Oberfläche viele konzentrische, nach der Helligkeit des Glanzes sich unterscheidende, aber nicht scharf von einander begrenzte Schichten auf. Da dies regelmässig in allen Elektroden auftrat (ich benutzte im ganzen 30 Elektroden, da man sie doch nur so lange gebrauchen durfte, bis die Oberfläche, infolge der Korrosion, nicht zu viel abgenommen hat), so glaubte ich es erwähnen zu müssen. Die Ursache wird wohl die Verteilung der Stromdichte sein.

Die gebildeten Platin-Verbindungen blieben meistens aber doch nicht immer in Lösung. Eine Analyse derselben konnte

jedoch nicht vorgenommen werden, da die Menge des gelösten Pt dazu zu klein war. So z. B. erhielt ich aus einem K_2CO_3-Elektrolyten schmutzig aussehende Krystalle. Die Lösung wurde konzentriert, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen,



durch langes Kochen in viel Wasser gelöst, etwas konzentriert, worauf sich in der Kälte weisse, mikroskopische Krystalle ausschieden. Das Gewicht derselben betrug nicht ganz 0,2 gr. Mit einer solchen Menge lässt sich eine Analyse eines fast völlig unbekannten Stoffes nicht ausführen. In Salzsäure waren die Kristalle sehr leicht löslich, so dass es wahrscheinlich kein K-Pt-Doppelsalz war. Eine Gasentwicklung beim Lösen in HCl war nicht zu bemerken, so dass es wahrscheinlich eine Platin-Sauerstoff-Verbindung war.

Bei der Ueberlagerung von Wechselstrom mit Gleichstrom konnte man beobachten, dass die Gasentwicklung, die mittels Gleichstroms allein, wie gewöhnlich, ziemlich heftig auftrat, beim Hinzufügen des Wechselstromes ganz verschwand, wenigstens waren keine Gasbläschen mit blosem Auge zu merken.

Ich habe zuerst mein Augenmerk hauptsächlich auf die Abhängigkeit der Auflösung von den verschiedenen Versuchsbedingungen gelenkt; ich habe jedoch bald merken müssen, dass für die Resultate noch ein neuer, ziemlich unerwarteter Faktor von Bedeutung ist · das verschiedene Verhalten der beiden Elektroden. In der Literatur konnte man darüber sozusagen nichts finden. Schick und Löb (loc. cit.) geben zwar an, dass bei ihren Wechselstromelektrolysen verschiedener (aber kein Pt) Elektroden

in KCN die Gewichts-Abnahme der beiden Elektroden nicht immer gleich war. So z. B. Schick (Dissert. p. 45):

Wechselzahl pro Minute	Erste Cu-Elektrode abgenommen:	Zweite Cu-Elektrode abgenommen:
15 200	0,1157 g.	0,1174 g.
„	0,1167 „	0,1153 „
31 200	0,1040 „	0,1004 „
„	0,1000 „	0,1059 „

Wie man sieht, sind die Abweichungen nach beiden Seiten. Herr Schick meint, diese Abweichungen seien auf Kosten der Konstruktionsfehler des Kommutators zu setzen; aber man sollte doch erwarten, dass, wenn der Strom nicht ganz symmetrisch wäre, die Abweichungen immer in demselben Sinne sein würden. Ruer, Brochet und Petit geben die Verluste der einzelnen Pt.-Elektroden nicht an. Ruer hat 2 ungleiche Elektroden angewandt und spricht nur von der grossen, Brochet und Petit geben nur den Gesamtverlust an.

Als ich diese Arbeit begann, nahm ich deshalb an, dass die beiden Elektroden qualitativ und quantitativ auf einer und derselben Weise in die Reaktion treten, aber sonderbarer Weise konnte ich konstatieren, dass dies nicht immer zutrifft, und zwar unabhängig davon, ob man reinen Wechselstrom oder überlagerten Strom benutzt. Ich sage, dass unter Umständen die beiden Elektroden nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden reagierten, d. h. während eine Elektrode abnahm, nahm die zweite zu, und zwar auch bei Verwendung von reinem Wechselstrom. Dass dies sehr störend beim Herausfinden der Gesetzmässigkeiten wirkt, ist wohl klar. Ja, es scheint mir, eine übersichtliche quantitative Darstellung sei unmöglich, bevor das Verhältnis des Reagierens der beiden Elektroden, von den Versuchs-Bedingungen abhängig, erkannt werden wird.

Es scheint, dass bei einen und denselben Bedingungen das Verhältnis des Reagierens der beiden Elektroden hauptsächlich von den Säureresten oder genauer von den Anionen abhängt, so z. B. fand ich bei Verwendung von reinem Wechselstrom:

Tabelle 1.

Dauer der Elektrolyse	Spannung	Stromstärke	Konzentration
$4^1/_2$ Tage	2,45 V	1,35 A	$^1/_4$ Normal

Elektrolyse	abgenommen in gr.	mittleres Verhältnis	Abweichung vom mittleren Verhältnis
NaOH	0,0515 0,0382	1,45	etwa 10%
KOH	0,0482 0,0377		

Tabelle 2.

Dauer = 4 Tage, Spannung = 11,52 V, I = 1,35 A

Elektrolyt.	abgenommen in gr.	erste zweite	Abweichung
1/4 Norm. $MgCl_2$	0,0212 0,0225	0,95	— 10%
„ $CaCl_2$	0,0238 0,0215	1,1	+ 5%
„ $ZnCl_2$	0,0270 0,0233	1,15	+ 10%
„ $SrCl_2$	0,0258 0,0235	1,1	+ 5%
„ $BaCl_2$	0,0185 0,0190	0,97	+ 8%
„ $CdCl_2$	0,0120 0,0148	0,81	

mittleres Verhältnis 1,05

Tabelle 3.

Dauer = 5 Tage, Internität = 1 A, Spannung 12 V
Normalität = 1/4 Norm.

Elektrolyt.	abgenommen	erste zweite	Abweichung
$MgCl_2$	0,0200 160	1,25	+ 13%
$CaCl_2$	0,0222 0,0192	1,15	+ 3,5%
$ZnCl_2$	0,0128 0,0122	1,05	— 5,5%
$SrCl_2$	0,0177 0,0190	0,93	— 16%
$BaCl_2$	0,0210 0,0182	1,14	+ 3%
$CdCl_2$	0,0048 0,0072	0,67	

mittleres Verhältnis 1,11.

Wie man aus den Tabellen 2 und 3 sieht, ist das Verhältnis der Angreifbarkeit der beiden Elektroden nicht ganz dasselbe, jedoch ungefähr gleich = 1, was auf die gerade günstig gewählte Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Die Resultate sind natürlich, bei den vielen Fehlerquellen, nicht ganz genau, jedoch glaube ich, dass die Abweichungen nicht ganz auf die Fehler, sondern auch auf die verschiedengradige Aenderung einer

jeden Elektrode mit der Aenderung der Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Für alle angeführten Metalle sollen die Kurven der Aenderung der Angreifbarkeit der beiden Elektroden wahrscheinlich unter nur einem kleinen Winkel miteinander verlaufen, so dass eine kleine Verschiebung auf das „Verhältnis“ nicht stark einwirkt. Mit Cd scheint es nicht so zu sein, und es wäre interessant den Verlauf seiner Kurve zu verfolgen. Leider habe ich es nicht tun können, habe das aber für ein anderes charakterisches Salz Na Br untersucht.

Tabelle 4.

Abhängigkeit von der Natur der Anionen.

für Na-Salze: Dauer des Versuches 6 Tage, I = 0,43 A, Spannung = 2,15 V Normalität = $^1/_4$

für K-Salze: Dauer des Versuches $6^1/_2$ Tage, I = 0,47 A, Spannung = 2,35 V, Normalität = $^1/_4$.

Elektrolyt.	abgenommen in gr.	Verhältnis
$Na\ CO_3$	0,0204 0,0172	1,19
$Na_3\ PO_4$	0,0267 0,0191	1,40
N aCl	0,0085 0,0098	0,87
$Na_2\ SO_3$	0,0028 0,0041	0,68
$Na_2\ SO_4$	0,0208 0,0217	0,96
$Na\ C_2H_3O_2$	0,0021 0,0023	0,91
$Na\ NO_3$	0,0211 0,0203	1,04
$Na\ NO_2$ zugen.	0,1388 0,0016	
Na Br	0,0314 0,0369	0,31
$K_2\ CO_3$	0,0315 0,0245	1,29
KCl	0,0100 0,0110	0,91
$K_2\ SO_4$	0,0032 0,0032	1,00
KNO_3	0,0225 0,0240	0,99
KBr	0,0360 0,0315	1,14

Wie wir sehen, sind die „Verhältnisse“ für eine jede Kolumme ziemlich verschieden, so beträgt, wenn wir von dem Br-Salze absehen, die Differenz zwischen dem grössten und kleinsten Verhältnis für die gemeinschaftliche Na-Reihe (1,19—0,87) 0,32 und für die K-Reihe (1,29 —0,91) 0,38. Aber im übrigen sind die Verhältnisse der gleichnamigen Salze nicht stark abweichend von einander mit Ausnahme der Br-Salze. Da das Na Br besonders auffallend in der Reihenfolge ist, so habe ich den Verlauf seiner Kurven mit der Aenderung der Spannung extra studiert und zwar um die Verschiedenheit der Teilnahme beider Elektroden bei dieser Art Elektrolyse noch mehr zum Ausdruck zu bringen, habe ich überlagerten Wechselstrom benutzt.

Tabelle 5.

$^1/_2$ Norm. Na Br, Wechselstr. 1,8 A, Gleichstr. 0,135 A, Dauer 22 Stunden.

Spannung in V (Kelv.Wage)	abgenommen		Verhältnis
1,524	0,0542 0,0965	0,1507	0,56
1,662	0,0730 0,0965	0,1635	0,81
1,912	0,0045 0,0855	0,1500	0,75
2,10	0,0718 0,0755	0,1473	0,95
2,778	0,0715 0,0435	0,1150	1,64

graphisch sieht die Aenderung des Verhältnisses mit der Spannung, bei den übrigen Bedingungen wie Tabelle 5, wie folgt aus:

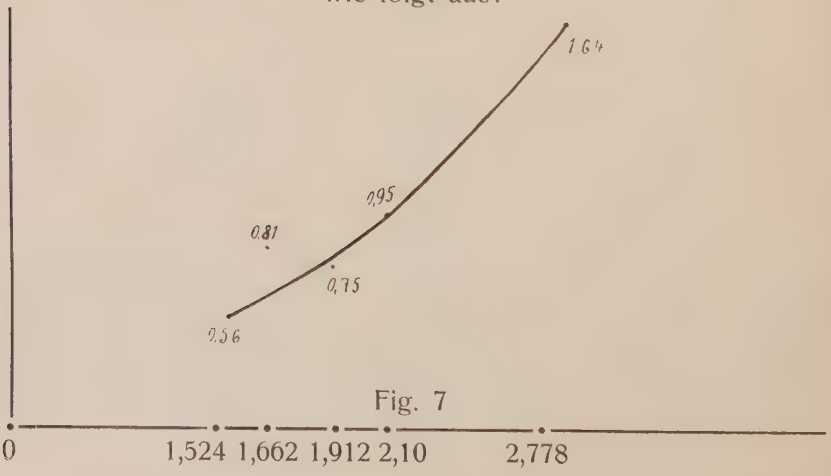


Fig. 7

Die Kurve verläuft regelmässig, nur für den Punkt 1,662 ist das Verhältnis zu gross. Wie man aus Tabelle 5 ersieht, ist es dem Umstande zuzuschreiben, dass die erste Elektrode unverhältnissmässig stark abgenommen hat. Das kam leider oft vor, was manchmal die Ergebnisse einer ganzen Versuchs-Reihe verwirrte. Die Ursache wird wohl diese sein, dass infolge der Korrosion manchmal kleine Stückchen des Pt. sich einfach ablösten. Wenn man bedenkt, dass 2—3 mgr., bei diesen Versuchen eine grosse Rolle spielen, und dass bei dem hohen spez. Gew. des Platins solche Gewichtsteile fast unmöglich zu erblicken sind, wird man wohl einsehen, dass manches scheinbar misslungenes Ergebnis nicht entmutigen soll, und dass man es nicht in dem Sinne deuten darf, es gebe keine Gesetzmässigkeit. Die graphische Darstellung der Angriffe der Elektroden ist etwa wie folgt:

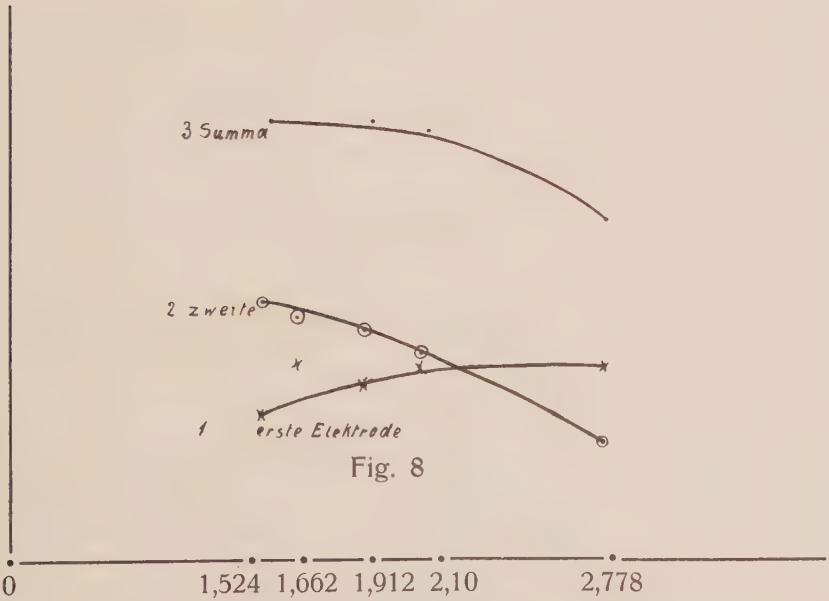


Fig. 8

Man sieht, dass die Aenderung der Spannung im Intervalle von 1,5—1,9 Volt auf den Gesamtverlust keinen Einfluss hat, für die einzelnen Komponenten dagegen, gerade für diesen Teil besonders massgebend ist. Es ist wahrscheinlich, dass der Gleichstrom, namentlich wenn etwas mehr Pt. in Lösung sich befindet, das Pt. kathodisch auf die zweite Elektrode wiederschlägt und vielleicht würde sonst die Kurve der zweiten Elektrode nicht so schnell abwärts verlaufen. Einige unten geschilderte Versuche sprechen dafür.

Tabelle 6.

0,4 Normales K_2CO_3 reiner Wechselstrom 0,5 A.
Dauer des Versuches 70 Stunden.

Spannung	Abnahme in gr	
2,37 V	0,0038 0,0018	0,0056
2,95 „	0,0098 0,0074	0,0172
3,88 „	0,0115 0,0113	0,0228
4,20 „	0,0116 0,0125	0,0241
4,58 „	0,0125 0,0110	0,0235

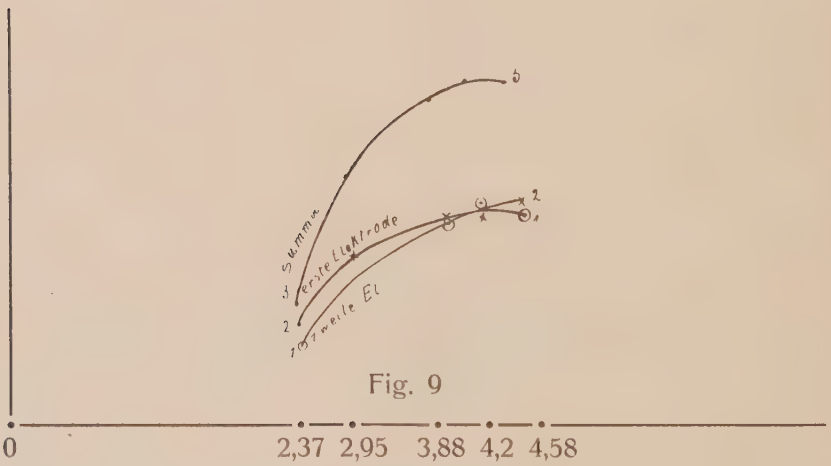


Fig. 9

Tabelle 7.

$^1/_4$ Norm. K_2CO_3 reiner Wechselstrom 0,43 A, Dauer 140 Stunden.

Spannung	Abnahme in gr	
0,435 V	0,0229 0,0208	0,0437
2,865 „	0,0202 0,0210	0,0412
7,350 „	0,0084 0,0104	0,0188

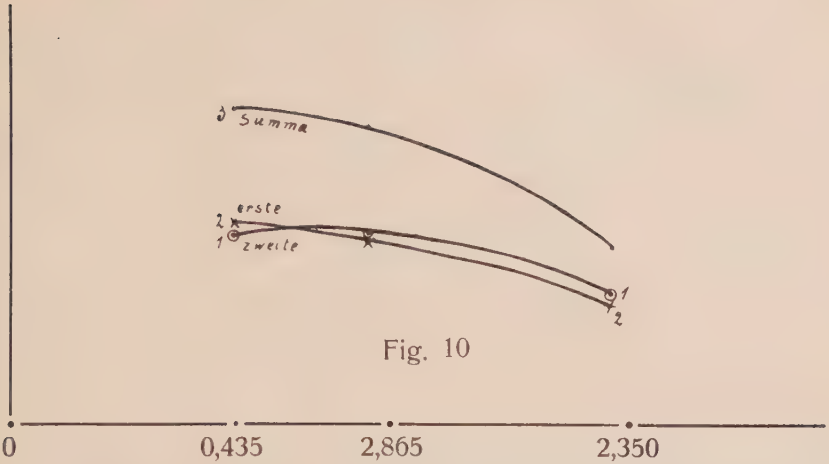


Fig. 10

Tabelle 6 und 7 mit den zugehörigen Kurven zeigen, dass die „Verhältniskurven" zwar in derselben Weise verlaufen, aber durch die kleine Stromstärke und Konzentrations-Aenderung, der Schnittpunkt der Kurven doch eine Verschiebung erlitten hat. Durch Interpolation finden wir ferner, dass wir hier mit genügender Uebereinstimmung das haben, was wir in der Tabelle 4 hatten.

Bei Verwendung von reinem Wechselstrom finden wir für K_2SO_4 Na_2SO_4 und KNO_3 folgendes

Tabelle 8

$^1/_4$ Normales K_2SO_4 in Lösung, Stromstärke 0,5 A, Dauer 2 Tage

Spannung	Abnahme	
0,7 V	0,0175 0,0195	0,0370
1,05 „	0,0210 0,0210	0,0420
1,81 „	0,0130 0,0150	0,0280

Tabelle 9

$^1/_1$ Norm. Na_2SO_4, Stromstärke 0,75, Dauer 20 Stunden

Spannung	Abnahme	
1,634 V	0,0029 0,0028	0,0057
1,772 „	0,0025 0,0029	0,0054
1,836 „	0,0029 0,0036	0,0065

Tabelle 10

$^1/_1$ Norm. KNO_3, Stromstärke 0,75 A, Dauer 20 Stunden.

Spannung	Abnahme	
0,564 V	0,0048 0,0049	0,0097
1,012 „	0,0040 0,0046	0,0086
1,164 „	0,0040 0,0040	0,0080
1,288 „	0,0045 0,0043	0,0088

Wenn wir dagegen überlagerten Strom benutzen, sank die Auflösung der Kathode und unter gewissen Umständen nahm die Kathode sogar zu.

Tabelle 11

$^1/_1$ Norm. $K_2 SO_4$, Wechselstr. = 1,1 Amp., Gleichstr. = 0,11 Amp.
Dauer 16 Stunden

Spannung	Abnahme	
1,788 V	0,0219 0,0029	0,0248
1,816 „	0,0178 0,0024	0,0202
1,988 „	0,0191 0,0032	0,0228

Tabelle 12

$^1/_1$ Normal. $NA_2 SO_4$ Wechselstr. I 0,7 A, Gleichstr. 0,05
Dauer 20 Stunden

Spannung	Abnahme	
1,280 V	0,0373 0,0001	0,0374
1,584 „	0,0294 0,0006	0,0300
1,966 „	0,2690 0,0002	0,0271

Tabelle 13.

$^1/_2$ Norm. KNO_3 Wechselstromintensität = 0,7 A, Gleichstromintensität — 0,07, Dauer 40 Stunden.

Spannung	Abnahme	
0,64 V	0,0088 0,0000	0,0088
1,096 „	0,0105 0,0001	0,0106
2,376 „	0,0080 0,0001	0,0081

Ein Vergleich der Kurven 8, 9 und 10 mit 11, 12 und 13 zeigt wohl, wie die kathodisch eintretende Elektrizität hemmend auf die Auflösung der Elektrode wirkt. Jedenfalls, muss betont werden, dass sie auch hier nicht O ist. Ob die Ursache der hemmenden Wirkung der negativen Elektrizität die Zersetzung der Platinverbindung oder irgend etwas anderes ist, kann ich mit Sicherheit nicht sagen, jedenfalls scheint es mir, dass der Verlauf der Reaktion bei NaBr (Tabelle 5), wo doch auch überlagerter Wechselstrom verwendet wurde, wie auch die allerdings schwache Kathoden-Auflösung der letzten Tabellen (namentlich Tabelle 11), gegen die Auffassung des Herrn Ruer spricht.

Die Aenderung der Auflösung mit der Intensität des Stromes.

Wie zu erwarten war, steigt die Auflösung mit der Stromstärke, obwohl es nicht immer auf beide Elektroden in demselben Sinne wirkt. Ich gebe da einige Versuche wieder, wobei ich entweder nur den Gesamtverlust (wenn es sich um zu kleine Grössen handelt) oder auch die Verluste der einzelnen Elektroden angebe.

Tabelle 14

$^1/_4$ Norm. K_2CO_3, Spannung 10,9 V, Dauer $10^1/_2$ Stunden.

Stromstärke	abgenommen in gr
0,542 A	0,0027
0,720 „	0,0044
0,900 „	0,0052
1,208 „	0,0001

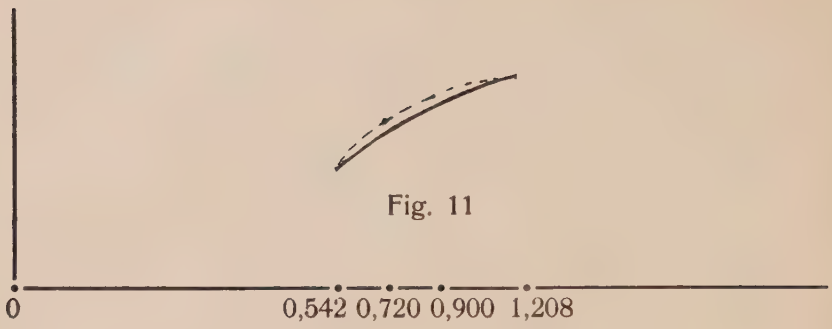


Fig. 11

Tabelle 15

$^1/_4$ Norm. K_2CO_3, Spannung 8 V, Dauer 117 Stunden.

Stromstärke		abgenommen	
0,140 A		0,0291 0,0078	0,0309
0,481 „		0,0532 0,0051	0,0583
0,551 „		0,0672 0,0058	0,0730
1,492 „	zugen.	0,0923 0,0040	0,0883

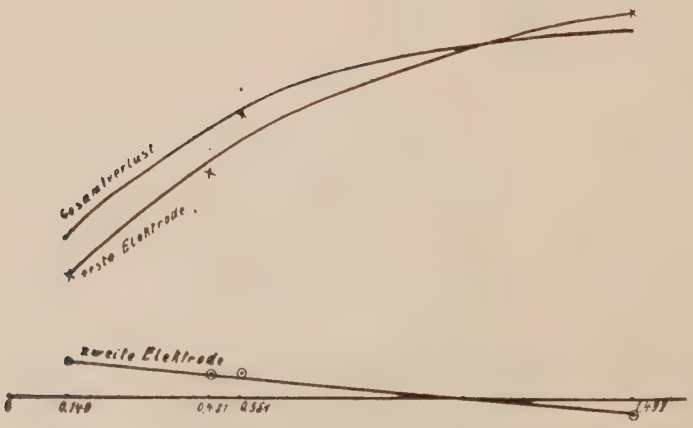


Fig. 12

Tabelle 16

5% NaCl. Dauer 66 Stunden (Spannung nicht gemessen)

Stromstärke	abgenommen	
0,28 A	0,0045 5	0,0050
0,345 „	0,0080 0,0065	0,0145
0,50 „	0,0117 0,0100	0,0217
0,47 „	0,0145 0,0110	0,0245
0,88 „	0,0155 0,0150	0,0305

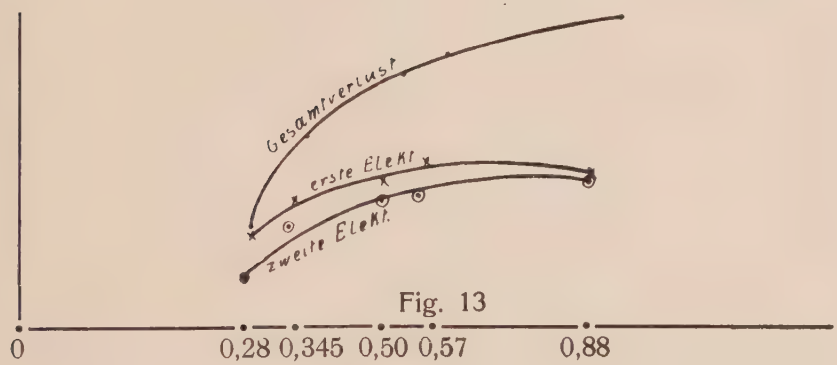


Fig. 13

Tabelle 17

$^1/_4$ N K_2SO_4 Dauer $6^1/_2$

Stromstärke	abgenommen	
0,15 A	0,0220 0,0238	0,0458 *
0,45 „	0,0147 0,0240	0,0387
0,52 „	0,0128 0,0280	0,0408
0,82 „	0,0118 0,0326	0,0444

*) Vermutlich ist der Wert der ersten Elektrode infolge Korrosion etwas zu hoch ausgefallen.

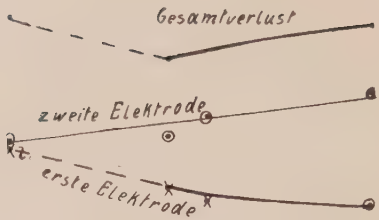


Fig. 14

Ich führe da noch einen „mißlungenen Versuch vor

Tabelle 18
15% NaCl, $3\frac{1}{2}$ Tage

Stromstärke	Abnahme	
0,33 A	0,0010 0,0240	0,0250
0,40 „	0,0170 0,0060	0,0230
0,5 „	0,0102 0,0159	0,0261
0,67 „	0,0295 0,0000	0,0295
1,1 „	0,0235 0,0125	0,0360

Der Gesamtverlust steigt mit der Stromstärke. Die Verluste der Elektroden aber erscheinen so verwirrt, dass es unmöglich ist, einen leitenden Faden zu finden, und es drängt sich wohl von selbst die Frage auf, ob die Gesetzmässigkeit des Gesamtverlustes eine zufällige ist oder wirklich mit den Verlusten der beiden Elektroden in irgend einer Beziehung steht. Man wäre geneigt, der Einfachheit halber das erste anzunehmen, jedoch der Umstand, dass einigemale Resultate der Tabelle 18 ähnlich auftraten, spricht vielleicht für die Möglichkeit der zweiten Annahme. (Einige ähnliche Beispiele werde ich sofort vorführen.) Und wenn diese Annahme wirklich richtig sein soll, dann wäre sie so zu formulieren: Der Wechselstrom besitzt die Eigenschaft, eine gewisse Quantität Platin, die von der Intensität, Spannung, Konzentration des Elektrolyten, Konzentration des in Lösung schon befindlichen Pt-Salzes abhängig ist, aufzulösen. Diese Auflösung geschieht an beiden Elektroden, wobei die Verteilung von vielen Umständen bedingt wird, jedoch immer so, dass die aufgelöste Gesamtquantität konstant ist. Gleichzeitig mit der Auflösung schlägt der Wechselstrom schon in Lösung vorhan-

den gewesenes Pt zurück nieder; dies kann auch auf beiden Elektroden geschehen, kommt jedoch nur dann zum Vorschein, wenn das niedergeschlagene Pt das aufgelöste übertrifft.

Es ist sehr fraglich, ob diese Annahme richtig ist. Wenn es aber auch so sein sollte, so will es noch nicht sagen, dass das Studium der Verteilung der Auflösung auf beide Elektroden sein Interesse verloren hat. Die neue, fast unerwartete Eigenschaft des Wechselstromes ist theoretisch und praktisch (es sind schon einige Patente erteilt worden zur Herstellung auch anorganischer Stoffe mittels symmetrischen und unsymmetrischen Wechselstromes) so wichtig, dass alles, was zur Aufklärung seines Mechanismus beitragen kann, erforscht werden muss.

Ich gebe noch einige Versuche wieder über die Wirkung der Konzentration. Bei den meisten untersuchten Stoffen zeigte sich eine Abnahme der Auflösung mit der Steigung der Konzentration, nur bei NaCl und HCl war es umgekehrt. Vielleicht ist es dem Umstande zuzuschreiben, dass diese 2 Stoffe auch bei Gleichstrom Platin etwas angreifen, so dass die reine Wirkung des Wechselstromes nicht allein zutage tritt.

Tabelle 19

$K_2 CO_3$ Spannung 3,4 V, Stromstärke 1,075 A, Dauer 48 Stunden

Konzentration		Abnahme	
1,0	Normal	0,0136 0,0122	0,0258
1,5	„	0,0096 0,0090	0,0186
2.0	„	0,0074 0,0075	0,0149
2,5	„	0,0062 0,0161	0,0223
3'0	„	0,0045 0,0031	0,0076

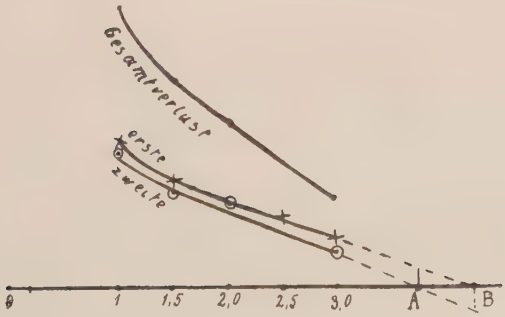


Fig. 15

Tabelle 20

$K_2 SO_4$ Stromstärke 1,9 V, Dauer 60 Stunden

Konzentration	Abnahme	
2 %	0,0011 0,0060	0,0071
4 %	0,0032 0,0032	0,0064
5 %	0,0010 0,0025	0,0035

Tabelle 21.

HCl

1/4 Normal	abgenommen zugenommen	0,0480 0,0010	0,0470
1/8 „	abgenommen zugenommen	0,0453 0,0010	0,0443

Tabelle 22

NaCC, Stromstärke 1,5 A, Dauer 24 Stunden

Konzentration	Abnahme	
5 %	0,0020 0,0010	0,0030
10 %	0,0000 0,0068	0,0068
15 %	0,0030 0,0093	0,0123
20 %	0,0147 0,0125	0,0272

Sämtliche Versuche waren so ausgeführt, dass der Strom stets durch eine und dieselbe Elektrode eintrat und durch die zweite austrat. Ich glaubte, dass dadurch die Vorgänge in den Zellen eher mit einander vergleichbar sein dürften. Vermutlich wurde dadurch die Konstitution der ungeraden und geraden Elektroden etwas verschieden, und da die Oberfläche-Beschaffenheit nach Angaben aller, die mit Wechselstrom arbeiteten, eine große Rolle spielt, habe ich einmal den Platz der Elektroden vertauscht, also Nr. 1 an Stelle von Nr. 2 und umgekehrt, Nr. 3 an Stelle von Nr. 4 usw., und habe damit einen «Konzentrations-Versuch gemacht, dessen Resultate die folgende Tabelle angibt.

Die Spannung, wie man sieht, war nicht genau dieselbe (infolge des grossen Unterschiedes in der Leitfähigkeit konnte man die Spannung nicht ganz genau regulieren), wie aber Tab. 7 zeigt, soll ein kleiner Unterschied in den Spannungen, gerade in diesem Interwalle, von nur kleinem Einflusse sein.

Tabelle 23.

$K_2 CO_3$. Stromstärke 0,8 A. Dauer 114 Stunden.

Konzentration	Spannung	Zunahme der 1. Elektrode	Abnahme der 2. Elektrode	Gesamtverlust
$^1/_2$ Normal	1,57 V	0,0156	0,0808	0,0652
1 „	1,56 „	0,0237	0,0734	0,0497
2 „	1,60 „	0,0310	0,0605	0,0297

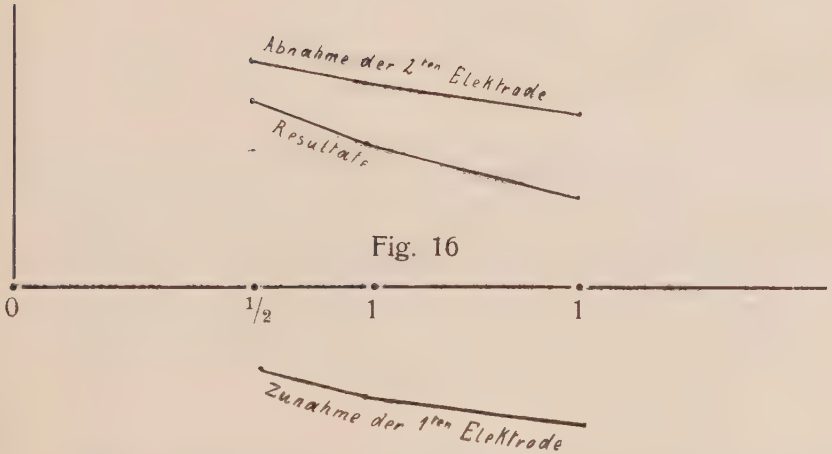


Fig. 16

Wenn man die Resultate, welche die Fig. 16 und Fig. 15 darstellen, vergleicht, so ist qualitativ fast kein Unterschied. In beiden Fig. sinken die Resultate mit der Vergrösserung der Konzentration und die Kurven der beiden Elektroden verlaufen fast parallel, wobei die Kurve der zweiten Elektrode niedriger liegt, als die der ersten. Wenn das Gesetz der Auflösung der Elektroden, wie es Fig. 15 darstellt, auch für grössere Konzentrationen gültig sein soll, dann würden die Kurven in der Fig. 15 für das Interwall A — B ebenso verlaufen wie in Fig. 16. Man würde diesen Vorgang in dem Sinne deuten, dass der Wechselstrom Platin auflöst und auch niederschlägt, und zwar steigt das letztere Verhalten mit der Konzentration, während das erstere damit fällt. In der Tabelle 23 käme dann dieses Gesetz, da die Elektroden infolge der besonderen Oberfläche-Beschaffenheit überhaupt reaktionsfähiger sind, nur deutlicher zum Vorschein.

Wie die oscillographische Aufnahme zeigt, war der benutzte Haute-Rive'sche Strom zwar kein reiner Sinusstrom, jedenfalls aber symmetrisch, so dass das verschiedene Verhalten der beiden Elektroden durch die Unsymmetrie des Stromes nicht erklärt werden kann.

Zusammenfassung.

I. Bei der Wechselstromelektrolyse geht Pt in Lösung, andererseits aber schlägt sich auch das bereits in Lösung gegangene Platin nieder. (Tab. 15 u. 23).

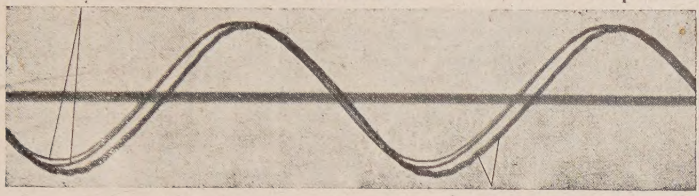
II. Was die Elektrolyten anbetrifft, so kommt da hauptsächlich das Anion in Betracht. (Vergl. Tab. 2, 3 und 4).

III. Die Wirkung des Wechselstromes wächst mit seiner Intensität, dagegen scheint sie von der Spannung nicht viel abzuhängen.

IV. Die Wirkung des Wechselstromes wächst auch mit der Verdünnung des Elektrolyten, ausgenommen solcher Elektrolyten, die schon bei Gleichstrom (z. B. NaCl als nascierender Cl) einwirken, da dabei nicht allein die eigentliche Wirkung des Wechselstromes zum Vorschein kommt.

V. Die beiden Elektroden verhalten sich der Wirkung des Wechselstromes gegenüber nicht immer gleich. Unter Umständen kann eine Elektrode im Gewicht zunehmen.

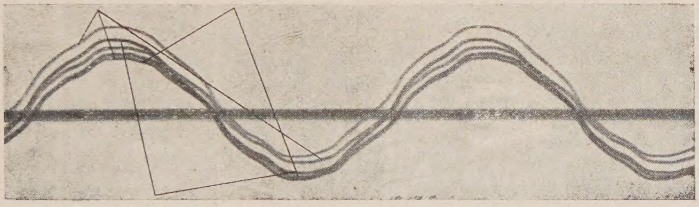
Wechselstrom allein von der Maschine I = 1,25 A. Exponiert 5 S.



Wechselstrom vorher + Gleichstrom von 0,1 A
Exponiert 5 S. Intensitäts- und Spannungskurve liegen aufeinander.

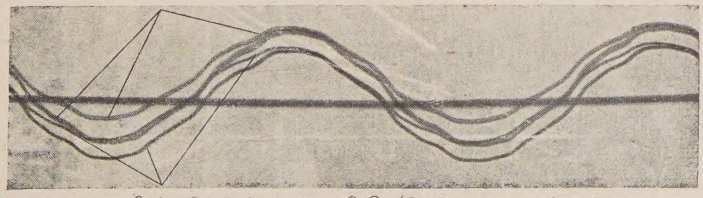
Wechselstrom 1,35 + Gleichstrom 0,8
(Haute rive)

Wechselstrom (Haute rive) 1,35 A + Gleichstrom 0,35 (Pole gew.)



Wechselstrom allein aus Haute rive I = 1,3 A.
Intensitäts- und Spannungskurve fielen zusammmen.

Wechselstrom (Haute rive) 0,6 A + Gleichstrom 0,9 A



Wechselstrom 0,6 Gleichstrom 0,8 (Pole gewechselt.